

日 本 国 特 許 庁

02.11.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

SP00/06600 09/856845

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月27日

REC'D 22 DEC 2000

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第272070号

出 願 人

Applicant (s):

旭化成工業株式会社

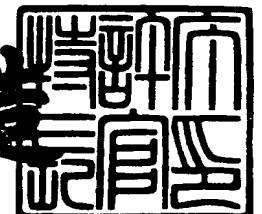
PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年12月 8日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3101372

【書類名】 特許願

【整理番号】 11P845

【提出日】 平成11年 9月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 9/06

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業株式会社内

 【氏名】 仲二見 泰伸

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業株式会社内

 【氏名】 山田 春夫

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業株式会社内

 【氏名】 斉藤 章

【特許出願人】

 【識別番号】 0000000033

 【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社

 【代表者】 山本 一元

【代理人】

 【識別番号】 100103436

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 武井 英夫

【選任した代理人】

 【識別番号】 100068238

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】

【識別番号】 100095902

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 穰

【選任した代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033396

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジエン系重合体加硫ゴム組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A-1 成分) : 共役ジエン系ゴム状重合体または共役ジエンスチレン系ゴム状共重合体であって、(1) 該ゴム状重合体は炭化水素溶剤中において、有機リチウム系化合物を重合開始剤とし、共役ジエンを重合または共役ジエンとスチレンをランダム共重合して得られた活性リチウム末端を有するジエン系重合体に、2 個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られた変性成分を含有するものであり、

(2) 重合体のガラス転移温度が $-100 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 、

(3) 重合体全体の分子量分布が $2.2 \sim 3.0$ 、

(4) 重合体全体のムーニー粘度 (MV-M) が $60 \sim 250$ 、

(5) 変性反応前重合体のムーニー粘度 (MV-I) と変性反応後重合体のムーニー粘度 (MV-M) との比 $(MV-M/MV-I)$ が 2.8 以上、

であるジエン系ゴム状重合体の 1 種以上からなる原料ゴム合計 100 重量部に対し、

(B 成分) : ゴム用伸展油 $1 \sim 100$ 重量部、

(C 成分) : 補強性シリカ $25 \sim 100$ 重量部、

(D 成分) : シランカップリング剤 $0.1 \sim 20$ 重量部、

(E 成分) : 加硫剤及び加硫促進剤 $1.0 \sim 20$ 重量部、

を混練し、加硫して得られたジエン系重合体加硫ゴム組成物。

【請求項 2】 (A-1 成分) : 共役ジエン系ゴム状重合体または共役ジエンスチレン系ゴム状共重合体であって、(1) 該ゴム状重合体は炭化水素溶剤中において、有機リチウム系化合物を重合開始剤とし、共役ジエンを重合又は共役ジエンとスチレンをランダム共重合して得られた活性リチウム末端を有するジエン系重合体に、2 個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られた変性成分を含有するものであり、

(2) 重合体のガラス転移温度が $-100 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 、

(3) 重合体全体の分子量分布が $2.2 \sim 3.0$ 、

(4) 重合体全体のムーニー粘度 (MV-M) が 60~250、

(5) 変性反応前重合体のムーニー粘度 (MV-I) と変性反応後重合体のムーニー粘度 (MV-M) との比 (MV-M/MV-I) が 2.8 以上、

であるジエン系ゴム状重合体の 1 種以上が 20~99 重量%、

(A-2 成分) : (A-1 成分) 以外のブタジエンゴム、(A-1 成分) 以外のスチレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレン-ブタジエンゴム、天然ゴム、合成ポリイソプレンゴムから選ばれたゴム状重合体の 1 種以上が 1~80 重量%、

からなる原料ゴム合計 100 重量部に対し、

(B 成分) : ゴム用伸展油 1~100 重量部、

(C 成分) : 補強性シリカ 25~100 重量部、

(D 成分) : シランカップリング剤 0.1~20 重量部、

(E 成分) : 加硫剤及び加硫促進剤 1.0~20 重量部、

を混練し、加硫して得られたジエン系重合体加硫ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリカを充填剤として含有するゴム組成物の加工性を改善し、ヒステリシスロス特性、強度特性に優れた共役ジエン系ゴムを含む加硫ゴム組成物に関する。詳しくは本発明は、活性リチウム末端を有する重合体をエポキシ多官能化合物によって変性した成分を含有することでシリカとの親和性を改善した特定構造のジエン系ゴムとその他のゴム、オイル、シリカ、シランカップリング剤、加硫剤及び加硫促進剤、その他ゴム用薬品を配合・混練し、加硫して得られる新規なタイヤ用共役ジエン系重合体ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来技術】

近年省資源、省エネルギー加えて、環境保護の立場から排出炭酸ガスの低減などの社会的要求が強まっている。自動車に対しても排出炭酸ガスの低減を目的として、自動車の軽量化・電気エネルギーの利用等様々な対応策が検討されている

が、自動車共通の課題としてタイヤの転がり抵抗改善による燃費性能の改善が挙げられる。同時に自動車に対しては、走行時の安全性向上の要求も強まっている。これら自動車の燃費性能及び安全性は使用されるタイヤの性能に負うところが大きく、自動車用のタイヤに対しては、省燃費性、操縦安定性、耐久性の改善要求が強まっている。このタイヤの特性は、タイヤの構造・使用材料等種々の要素に左右されるが、特に路面に接するトレッド部分に用いるゴム組成物の性能が省燃費性・安全性・耐久性等のタイヤ特性への寄与が大きい。このため、タイヤ用ゴム組成物の技術的改良が多く検討・提案され、実用化されている。

【0003】

例えば、タイヤトレッドのゴム性能としては省燃費性向上にはヒステリシスロスが小さいこと、操縦安定性向上にはウェットスキッド抵抗性が高いこと、耐久性向上には耐摩耗性の優れていることが要求されている。しかしながら、低ヒステリシスロスとウェットスキッド抵抗性との関係は相反するものであり、また耐摩耗性とウェットスキッド抵抗性との関係も相反するものであり、これらの相反する性能のバランス改良が重要であって、一つだけの性能向上では問題点の解決は難しいのが現状である。タイヤ用ゴム組成物の改良の代表的な手法は、使用する原材料の改良であり、SBRやBRに代表される原料ゴム、カーボンブラック・シリカ等の補強充填剤、加硫剤、可塑剤等の化学的物質のポリマー構造や組成の改良が行われている。

【0004】

これらの中で近年特に注目されている技術は、補強充填剤として従来のカーボンブラックに代わってシリカを使用する技術である。その代表的な技術は、例えば米国特許第5,227,425号明細書に示され、特定構造のSBRにシリカを補強充填剤として使用し、ゴム組成物の混練条件を特定することによって、トレッドゴム組成物の省燃費性能とウェットスキッド抵抗性能のバランスを向上させる方法が提案されている。しかしながら、シリカを補強充填剤とするゴム組成物には幾つかの解決すべき課題がある。例えば、シリカは従来のカーボンブラックに比較してゴムとの親和性が低いため、ゴム中への分散性が必ずしも良くなく、この分散性不良によって耐摩耗性の不足、強度特性の不足などが挙げられる。

シリカの分散性を改良するために、ビスー（トリエトキシシリルプロピル）ーテトラスルフィドに代表されるシランカップリング剤を使用して特定の温度条件下において混練し、さらに混練回数を増やしてシリカの分散を向上することが必要である。

【0005】

このような状況下において、ゴム中へのシリカの分散性を改良すること及び前記シランカップリング剤の使用量を低減することを目的として、ゴムの末端を種々のアルコキシシリル基によって変性する方法及びそれらを用いたシリカ配合ゴム組成物が、特開昭62-227908号公報、特開平8-53513号公報、特開平8-53576号公報、特開平9-225324号公報に提案されている。これらアルコキシシリル基による変性ポリマーは、アニオン重合によって得られた活性末端ポリマーに特定のアルコキシシラン化合物を反応させることによって得られるものであるが、得られたポリマーのアルコキシシリル基が水分によって縮合しポリマーの粘度が経時変化しやすいことやシリカの分散性は改良されるものの得られたゴム配合物の粘度が増大し加工性が必ずしも良くないことが課題となっている。

【0006】

さらに、エポキシ化変性したポリマーを使用したシリカ配合組成物が、特開平9-118785号公報、特開平9-221429号公報において提案されているが、これらの方法は変性ポリマーを得る際、過酸化水素によってエポキシ化する特別な反応工程を必要とし、またこれら配合物の加工性は必ずしも良好でないのが課題である。

さらに、特開平7-330959号公報には、一定量のカーボンブラックの使用とシリカを充填剤として使用する場合において、ジグリシジルアミノ基を含有する多官能化合物によってカップリングされた特定構造のSBRを使用したタイヤトレッド組成物が、工程加工性、転がり抵抗低減、耐ウエットスキッド性改善、導電性改善を目的として提案されている。この例においては、得られたポリマーの分子内にジグリシジルアミノ基を1個以上残留させて含有することが好適なこと、特定範囲のスチレン量及びビニル結合量は範囲が好ましいこと、及び一定

量以上のカーボンブラック配合が耐摩耗性等の性能達成のために必要とされている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

このような状況下において、本発明はなされたものであり、シリカ配合において加工性に優れ、低ヒステリシス特性、強度特性を改善したジエン系ゴムを用いた加硫ゴム組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべくジエン系重合体の分子構造及び変性構造さらに製造方法について検討を継続した結果、特定の変性成分を含有するゴム状重合体が優れた性能を有することを見だし本発明に至った。

即ち本発明は、加硫ゴム組成物に関するものであり、その第1の発明は、

(A-1成分) : 共役ジエン系ゴム状重合体または共役ジエンスチレン系ゴム状共重合体であって、(1) 該ゴム状重合体は炭化水素溶剤中において、有機リチウム系化合物を重合開始剤とし、共役ジエンを重合又は共役ジエンとスチレンをランダム共重合して得られた活性リチウム末端を有するジエン系重合体に、2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られた変性成分を含有するものであり、

(2) 重合体のガラス転移温度が $-100\sim 0^{\circ}\text{C}$ 、

(3) 重合体全体の分子量分布が $2.2\sim 3.0$ 、

(4) 重合体全体のムーニー粘度(MV-M)が $60\sim 250$ 、

(5) 変性反応前重合体のムーニー粘度(MV-I)と変性反応後重合体のムーニー粘度(MV-M)との比 $(MV-M/MV-I)$ が 2.8 以上、

であるジエン系ゴム状重合体の1種以上からなる原料ゴム合計 100 重量部に対し、

(B成分) : ゴム用伸展油 $1\sim 100$ 重量部、

(C成分) : 補強性シリカ $25\sim 100$ 重量部、

(D成分) : シランカップリング剤 $0.1\sim 20$ 重量部、

(E成分) : 加硫剤及び加硫促進剤 1.0~20 重量部、
を混練し、加硫して得られたジエン系重合体加硫ゴム組成物、である。

【0009】

さらに、本発明の第2の発明は、

(A-1成分) : 共役ジエン系ゴム状重合体または共役ジエンスチレン系ゴム状共重合体であって、(1) 該ゴム状重合体は炭化水素溶剤中において、有機リチウム系化合物を重合開始剤とし、共役ジエンを重合又は共役ジエンとスチレンをランダム共重合して得られた活性リチウム末端を有するジエン系重合体に、2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られた変性成分を含有するものであり、

(2) 重合体のガラス転移温度が $-100\sim 0^{\circ}\text{C}$ 、

(3) 重合体全体の分子量分布が $2.2\sim 3.0$ 、

(4) 重合体全体のムーニー粘度(MV-M)が $60\sim 250$ 、

(5) 変性前重合体のムーニー粘度(MV-I)と変性後重合体のムーニー粘度(MV-M)との比 $(MV-M/MV-I)$ が2.8以上、

であるゴム状重合体の1種以上が $20\sim 99$ 重量%、

(A-2成分) : (A-1成分)以外のブタジエンゴム及び(A-1)以外のスチレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレン-ブタジエンゴム、天然ゴム、合成ポリイソプレンゴムから選ばれた1種以上のジエン系ゴム $1\sim 80$ 重量%、からなる原料ゴム合計 100 重量部に対し、

(B成分) : ゴム用伸展油 $1\sim 100$ 重量部、

(C成分) : 補強性シリカ $25\sim 100$ 重量部、

(D成分) : シランカップリング剤 $0.1\sim 20$ 重量部、

(E成分) : 加硫剤及び加硫促進剤 $1.0\sim 20$ 重量部、
を混練し、加硫して得られたジエン系重合体加硫ゴム組成物、である。

【0010】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の加硫ゴム組成物は、ゴム状重合体として(A-1成分)の特定のゴム状重合体、及び該ゴム状重合体と(A-2成分)の一般的なゴム状重合体を用い

る。

(A-1成分)として、本発明のゴム組成物を構成する特定の共役ジエン系ゴム状重合体または共役ジエンスチレン系ゴム状共重合体は、炭化水素溶剤中において有機リチウム系化合物を重合開始剤とし、共役ジエンを重合又は共役ジエンとスチレンをランダム共重合して得られた活性リチウム末端を有するジエン系重合体に、2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られた変性成分を含有するものである。

【0011】

共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましいものであり、共重合するのはスチレンである。このゴム状重合体の製造方法において、重合反応は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素及びそれらの混合物からなる炭化水素溶剤中で、20～150℃の重合温度にて、最終的な重合体濃度が5～30重量%の濃度範囲で行われ、重合温度は重合発熱及び反応器外部からの冷却ないし加熱により制御される。

【0012】

重合開始剤としては、有機リチウム化合物、例えばエチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、フェニルリチウム、1,4-ジリチオ-n-ブタン、1,3-ジ(2-リチオ-2-ヘキシル)ベンゼン等があげられ、特にn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムが好ましい。

重合反応において、スチレンを共役ジエンとランダムに共重合する目的で、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2,2-ビス(2-オキサニル)プロパン等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類等の非プロトン性極性化合物を添加することも行われる。

【0013】

本発明で用いるゴム状重合体は、活性リチウム末端を有するジエン系重合体に

、2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られた変性成分を含有することを特徴とする。本発明で用いる変性成分を有し、かつ分子量が高く特定の広い分子量分布 (M_w/M_n) のゴム状重合体を得るためには連続重合法による製造方法が考えられる。しかし、この連続重合法を使用する場合には、変性する前の活性リチウム末端を有するジエン系重合体を制御した方法により確実に得る必要がある。通常、重合体の活性リチウム末端は、80℃を大きく超える高温や原料モノマー及び溶剤中に含まれるアルケン類、アセチレン類、水等の不純物の影響で失活反応を起こしやすいので、連続重合法によって変性成分が多くかつ分子量の高い所定の重合体を得るのが難しい。

【0014】

本発明で限定される構造のジエン系重合体を得るためには、不純物量が少ない原料モノマー及び溶剤の使用、制御された重合温度が必要である。原料モノマー中の水やアセチレン類の不純物による影響を減少する方法としては、重合反応器へ連続的にモノマーを供給する前に、微量の不純物と反応する有機金属化合物として、例えば、ジブチルマグネシウム、*n*-ブチルリチウムなどをモノマー溶液に供給して前記不純物を実質的に不活性化する方法が好適である。この方法により、重合反応器に供給されるモノマー溶液中に含有される不純物による重合反応中の活性末端の失活を大幅に減少させ、その結果として効率よく変性反応を行うためことが可能である。

【0015】

本発明の変性部を含む重合体を得るために用いる変性剤としては、分子内に2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物が使用される。分子内に2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物としては、いかなる化合物も使用できるが、その例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル等の両末端アルコールのジグリシジルエーテル、1,4-ジグリシジビスフェノール等の2個以上のフェノール基を有する芳香族化合物のジグリシジルエーテル、1,4-ジグリシジルベンゼン、1,3,5-トリグリシジルベンゼン、ジグリシジルアニリン、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジルー1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等があげられる。変性にエポキシ化合物を使用することにより

、活性リチウム末端との反応で重合体中にエポキシ基が開環され、加水分解後に水酸基が導入される。この水酸基の存在が、本発明のゴム状重合体組成物において、充填剤としてのシリカと原料ゴム成分との作用効果を引き出すために必要である。本発明で用いられる特定の変性成分を有する重合体は、水酸基の量としては $0.1 \sim 5 \text{ mmol} / 100 \text{ g}$ の範囲が好ましく、更に $0.2 \sim 2 \text{ mmol} / 100 \text{ g}$ の範囲が好ましい。

【0016】

前記特定のゴム状重合体のガラス転移温度は、最終的に得られるゴム組成物がゴム弾性を示すために、 $-100 \sim 0^\circ\text{C}$ の範囲であり、 $-95 \sim -10^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。本発明で使用するゴム状重合体のガラス転移温度は、ゴム組成物の使用用途によってその範囲が選択され、例えば、低温性能がより重要な用途においては低い範囲のガラス転移温度を有するゴム状重合体が主体的に選択され、制動能力が要求される用途においては高い範囲のガラス転移温度を有するゴム状重合体が主体的に選択される。

【0017】

前記のガラス転移温度は、構成する共役ジエンとスチレンの組成での制御及び共役ジエンがブタジエン又はイソプレンの場合は、重合体連鎖におけるマイクロ構造（1，4-結合と1，2-乃至3，4-結合）の比率で制御出来る。本発明のゴム状重合体が、ポリブタジエンの場合は、ブタジエンのマイクロ結合の1，2-結合量は $10 \sim 80\%$ が好ましく、本発明のゴム状重合体がスチレン-ブタジエンランダム共重合体の場合は、スチレン量が $5 \sim 45\%$ 、ブタジエン部分のマイクロ結合の1，2-結合量は $10 \sim 70\%$ の範囲であることが好ましい。

本発明で用いる特定のゴム状重合体の分子量分布（ M_w/M_n ）は $2.2 \sim 3.0$ の範囲である。この分子量分布は、GPCを使用し、ポリスチレンを標準物質とする測定方法で求められる値である。分子量分布が、 3.0 を超える重合体は、得られるゴム組成物の機械的強度が劣り好ましくない。

【0018】

本発明で用いる特定のゴム状重合体のムーニー粘度（ $MV-M$ ）は、 $60 \sim 250$ の範囲である。このムーニー粘度は、標準規格に定められるムーニー粘度計

を使用し、 100°C で測定された $ML_{1+4, 100}$ である。但し $ML_{1+4, 100}$ の値が約150を超えて測定が難しい場合には、例えば 130°C の温度で測定し、 100°C での値に換算する。ムーニー粘度(MV-M)が60未満の場合は、得られるゴム組成物の強度及び耐摩耗性が低下し、250を超える場合は、加工性能が極端に低下しゴム組成物を得ることが難しくなる。ムーニー粘度(MV-M)は、60~200の範囲が好ましく、特に後述する油展ゴムとして使用する場合は、ムーニー粘度は115~200の範囲が好ましい。

【0019】

本発明で用いる特定のゴム状重合体の変性前重合体のムーニー粘度(MV-I)と変性後重合体のムーニー粘度(MV-M)との比(MV-M/MV-I)は2.8~5の範囲である。この比(MV-M/MV-I)変性の程度を表し、2.8未満では変性された成分の量が少なく、その結果充填剤としてのシリカの十分な作用効果が発揮されず、得られるゴム組成物のヒステリシスロス低減効果が少ない。MV-M/MV-Iが5を超えると得られるゴム組成物の強度が低下し好ましくない。MV-M/MV-Iは、2.8~4.0であることが好ましい。

【0020】

この特定のゴム状重合体は、その加工をより容易にするために、通常のゴム用伸展油を、ゴム100重量部当たり20~60重量部添加した油展ゴムとして実用に供することも可能である。

本発明のゴム組成物において使用する特定ゴム状重合体は、組成物において1種ならず例えば2種以上使用される。その原料ゴム全体における比率は、20~100重量%である。特定のゴム状重合体は性能改良効果が大きく20重量%程度の少ない配合量であっても性能の改良された加硫ゴム組成物を得ることが可能となる。

【0021】

次に、本発明のゴム組成物のゴム状重合体(A-2成分)は、前記(A-1成分)である特定構造のゴム状重合体以外のゴム、例えば、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレン-ブタジエンゴム、天然ゴム、合成ポリイソプレンゴムなどから選ばれた1種以上のゴムであり、その原料ゴム中

の量は 1～80 重量%である。

(A-2 成分) のゴム状重合体としては、コバルト系、ニッケル系、ネオジム系等の各種触媒による高シスブタジエンゴム、リチウム系触媒による低シスブタジエンゴム、スチレン含有量 10～50 重量%の乳化重合スチレン-ブタジエンゴム、スチレン含有量 10～50 重量%及びブタジエン部分の 1, 2-結合量 10～80%の溶液重合スチレン-ブタジエンゴム、スチレン含有量が 10～40 重量%でイソプレン含有量が 10～40%重量%のスチレン-イソプレン-ブタジエンゴム、天然ゴム、シス 1, 4 結合量が 90%以上の合成ポリイソプレンゴムがあげられる。

(A-2 成分) は、特定構造の (A-1 成分) と共に、本発明のゴム組成物の原料ゴムとして、その組成をゴム組成物の使用目的に合わせて、物性及び加工性を最適化して使用される。その場合、本発明のゴム組成物の (A-1 成分) として使用する特定ゴム状重合体は、20～60 重量%の範囲の比率で使用することが好ましい。

【0022】

本発明のゴム組成物の (B 成分) としては、ゴム用伸展油が原料ゴム合計 100 重量部あたり 1～100 重量部使用される。ゴム用伸展油としては、従来から使用されているアロマチック系、ナフテン系、パラフィン系伸展油の他に、MES、T-DAE、T-RAE 等の多核芳香族成分が少なく環境に配慮したゴム用伸展油も使用可能である。ゴム用伸展油の量は後述する補強性シリカ充填材と補強性カーボンブラックの量に応じて増減し、加硫後の配合物の弾性率を調節するように使用される。ゴム用伸展油の量が 100 重量部を超えると得られるゴム組成物のヒステリシスロス性能及び耐摩耗性が悪化するので好ましくない。ゴム用伸展油の量は 5～60 重量部の範囲が好ましい。

【0023】

本発明のゴム組成物の (C 成分) は、補強性シリカであり、原料ゴム 100 重量部あたり 25～100 重量部使用される。本発明のゴム組成物で使用する補強性シリカとしては、湿式法シリカ、乾式法シリカ、合成ケイ酸塩系シリカのいずれのものも使用できる。補強効果及びグリップ性能改良効果が高いのは粒子径の

小さいシリカであり、小粒径・高凝集タイプのものが好ましい。補強性シリカの量は25～80重量部が好ましい。

本発明のゴム組成物では、前記補強性シリカの性能を損なわない範囲で補強性カーボンプラックを使用することが可能である。補強性カーボンプラックとしては、FT、SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF等の各クラスのカーボンプラックが使用でき、窒素吸着比表面積が50mg/g以上、DBP吸油量が80ml/100g以上のカーボンプラックが好ましい。補強性カーボンプラックの量は、原料ゴム100重量部あたり、40重量部未満が好ましく、25重量部未満がさらに好ましい。

さらに必要に応じて充填剤として、クレー、炭酸カルシウム等の無機充填剤も使用できる。

【0024】

つぎに、本発明のゴム状重合体組成物には有機シラン変性剤が、補強性シリカ充填剤と原料ゴムとのカップリング作用（相互結合作用）を緊密にするために、原料ゴム100重量部当たり0.1～20重量部配合される。有機シランカップリング剤の量が0.1重量部未満では、カップリング作用効果が少なく、20重量部を超えると補強性が損なわれる。有機シランカップリング剤の量は、補強性シリカ充填剤の量の2～15重量%の範囲が好ましい。有機シランカップリング剤の例としては、ビスー[3-(トリエトキシシリル)ープロピル]ーテトラスルフィド、ビスー[3-(トリエトキシシリル)ープロピル]ージスルフィド、ビスー[2-(トリエトキシシリル)ーエチル]ーテトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-トリエトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどがあげられる。

【0025】

本発明においては、特定の変性成分を有するゴム状重合体が補強性シリカとの結合性能が高いため、他の重合体を使用した場合に比較してシランカップリング剤の量を0.8～0.1倍の範囲で低減することが可能となる。本発明において、有機シランカップリング剤と補強性シリカ充填剤および原料ゴムは130～1

70℃の温度範囲で混練し、補強性シリカ充填剤と原料ゴムが十分な結合を形成するようにすることが好ましい。

つぎに、本発明のゴム状重合体組成物には、加硫剤及び加硫促進剤がゴム状重合体100重量部当たり1～20重量部の範囲で使用される。加硫剤としては代表的なものとして硫黄が使用され、その他に硫黄含有化合物、過酸化化物などが使用される。また、加硫剤促進剤としてスルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系などが必要に応じた量使用される。

さらに、ゴム用薬品として必要に応じて、亜鉛華、ステアリン酸、加硫助剤、老化防止剤、加工助剤が目的に従った量、例えば、0.1～20重量部の範囲で使用される。

【0026】

本発明のゴム状重合体組成物は、原料ゴム、補強性シリカ充填材、補強性カーボンプラック、有機シランカップリング剤、ゴム用伸展油、ゴム用薬品等とをインターナルミキサーなどを使用して130～170℃の温度で混練し、さらに硫黄などの加硫剤および加硫促進剤などをインターナル・ミキサーやミキシング・ロールを用いて配合し成形後、140～170℃の温度で加硫された加硫ゴム配合物となった状態でその性能を発揮する。

本発明のゴム状重合体は、補強性シリカ充填材、補強性カーボンプラックを含む加硫ゴム配合物の形態で、高性能タイヤ、オールシーズンタイヤを代表的なものとするタイヤトレッド配合物に好適に使用されるが、他のタイヤ用途や防振ゴム、ベルト、工業用品、はきものなどにもその特徴を生かして適用できる。

以下、実施例、比較例により本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【0027】

【参考例】

SBRの製法：

内容積10リットルで、底部に入口、頭部に出口を有し、攪拌機およびジャケットを備えたオートクレーブを反応器として2基直列に連結し、ブタジエンを16.38g/分、スチレンを8.82g/分、n-ヘキサンを132.3g/分

で混合した後、この混合溶液を活性アルミナを充填した脱水用カラムを経由し、不純物を除去するために *n*-ブチルリチウムを 0.0046 g/分の速度でステイックミキサー中で混合した後、1 基目の反応器底部より定量ポンプを用いて連続的に供給し、さらに極性物質として 2, 2-ビス (2-オキサニル) プロパンを 0.028 g/分の速度で、重合開始剤として *n*-ブチルリチウムを 0.0070 g/分の速度で直接反応器へ供給し、反応器内温を 86℃ に保持した。

【0028】

反応器頭部より重合体溶液を連続的に拔出し、2 基目の反応器の供給した。1 基目の反応器の状態が安定した後、得られた変性反応前重合体のムーニー粘度 (ML-1) は、100℃ 測定で 50 であった。2 基目の反応器の温度を 80℃ に保ち、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンを 0.059 g/分の速度で反応器底部から添加し変性反応を行った。この重合体溶液に連続的に酸化防止剤を連続的に添加し変性反応を行わせ、その後溶媒を除去し目的とする変性成分を有するスチレン-ブタジエン共重合体を得た。この変性後の重合体のムーニー粘度 (ML-M) は、100℃ 測定で 165 であった。さらにこの重合体溶液にアロマチック油 (ジャパンエナジー (株) 製 X-140 : 商品名) を、重合体 100 重量部当たり 37.5 重量部添加し油展ゴム (試料 1) を得た。

【0029】

試料 1 を、分析した結果、結合スチレン量が 35%、結合ブタジエン量が 65%、赤外分光光度計を用いた測定結果よりハンブトン法に準じて計算して求めたブタジエン部分の 1, 2-結合量が 38 モル%、油展後のムーニー粘度 (ML1+4, 100℃) は 65、ガラス転移温度が -34℃、THF を溶媒とした GPC 測定 (検出器: RI) による分子量分布は、ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) が 65.6 万、数平均分子量 (M_n) が 26.6 万、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.48 であり、GPC 曲線の形状はモノモーダルであった。

さらに、試料 1 を得たのと同様な方法で、表 1 に示す結合スチレン量、ブタジエン部分の 1, 2-結合量、ムーニー粘度、変性前後のムーニー粘度比、ガラス転移温度の異なるスチレン-ブタジエンゴム (試料 A-Z) を調整した。これら

の中で、試料A、D、E、F、G、H、J、M、N、Q、S、T、V、Xは本発明において限定する範囲の重合体であり、試料B、C、K、L、O、P、R、U、Y、Zは比較のために用意した本発明の範囲にない重合体である。なお、試料B、L、O及びPの合成においてはモノマー中の不純物を処理するために行う少量のn-ブチルリチウムの添加は実施しなかった。

また、表2に示される市販のスチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、天然ゴムも試料として使用した。

以上の試料の分析値を表1に示す。なお試料の分析は以下に示す方法により行った。

【0030】

1) 結合スチレン量

試料をクロロホルム溶液とし、スチレンのフェニル基によるUV254nmの吸収により結合スチレン量[S] (wt%)を測定した。

2) ブタジエン部分のマイクロ構造

試料を二硫化炭素溶液とし、溶液セルを用いて赤外線スペクトルを600~1000cm⁻¹の範囲で測定して所定の吸光度よりハンプトンの方法の計算式に従いブタジエン部分のマイクロ構造を求めた。

3) ガラス転移温度

DSCを使用し、昇温速度10℃/分で測定。外挿開始温度(On set point)をT_gとした。

4) ムーニー粘度

JIS-K-6300によって100℃、予熱1分で4分後の粘度を測定した。

【0031】

【実施例及び比較例】

以下の実施例及び比較例においては、表1及び表2に示す試料を原料ゴムとして、表3に示す配合を用い下記の混練方法でゴム配合物を得た。

【混練方法】

温度制御装置を付属した混練機(容量0.3リットル)を使用して、原料ゴム

、充填材、（シリカおよびカーボンブラック）、シランカップリング剤、アロマチックオイル、亜鉛華、ステアリン酸を混練した（混練時間4分、最高到達温度165℃）。

なお、シリカを充填材として含む配合は、上記で得た配合物を室温まで冷却後、再度混練した（混練時間3分、最高到達温度165℃）。

冷却後、70℃に設定したオープンロールにて、老化防止剤、硫黄、加硫促進剤を混練した。

これを成型し、160℃25分間、加硫プレスにて加硫し、以下のタイヤ性能を示す物性の性能を測定した。

【0032】

1) 配合物ムーニー粘度：

ムーニー粘度計を使用し、JIS-K-6300により、130℃で、予熱1分、回転4分後の粘度を測定した。ムーニー粘度が70を大幅の超える場合は加工性が劣る。ムーニー粘度が30以下では粘着が大きく加工しにくくなる。

2) 引張強度：

JIS-K-6251の引張試験法により測定した。

3) 省燃費特性：

50℃における $\tan \delta$ で試験した。レオメトリックス社製のアレス粘弾性試験器にて、ねじり方式により、周波数10Hz、歪み3%、50℃で測定した。数字が小さい方が省燃費性能が良好である。

4) ウェットスキッド抵抗性能：

0℃における $\tan \delta$ で試験した。レオメトリックス社製のアレス粘弾性試験器にて、ねじり方式により、周波数10Hz、歪み3%、0℃で測定した。数字が大きい方がウェットスキッド抵抗性能が良好である。

【0033】

【実施例1-1、比較例1-1～1-6】

本発明で特定する変性成分を有する試料A、変性剤の異なる試料B、変性剤は本発明と同じであるが変性成分が本発明の限定の範囲外にある試料C、標準的な乳化重合スチレン-ブタジエンゴムである試料DDを原料ゴムとして使用し、本

発明で限定するシリカを含有する配合（配合 S-1）及び一般的なカーボンブラック配合（配合 R-1）で加硫ゴム組成物を作成し、その性能を評価した。その測定結果を表 4 に示す。

表 4 から明らかなごとく、実施例 1-1 の組成物は、同じシリカを含む配合において、比較例 1-3（試料 B）及び比較例 1-5（試料 C）の組成物に比較して、良好な省燃費性及びウェットスキッド性を示す。また、カーボンブラック配合（比較例 1-1、1-2、1-4）よりも省燃費性能が大幅に優れ、さらに比較例 1-6 の市販の乳化重合 SBR（スチレン-ブタジエンゴム）を用いた加硫ゴム組成物よりも、優れた省燃費性能とウェットスキッド性を有する。

【0034】

【実施例 2-1～2-3、比較例 2-1～2-2】

本発明の特定のスチレン-ブタジエンゴムの試料 A を使用し、表 3 に示した各配合で得た加硫ゴム組成物の性能測定結果を表 5 に示した。表 5 の結果から明らかなごとく、本発明で示したシリカの配合量の範囲において、試料 A を用いた組成物は、比較の組成物に比べて大幅に優れた省燃費性能を示す。

【0035】

【実施例 3-1～3-7、比較例 3-1～3-4】

本発明で限定するスチレン-ブタジエンゴムの構造の範囲内にある試料 A、D、E、F、G、H、J を使用し実施例 1 と同様に加硫ゴム組成物を得た。また、比較のために本発明の範囲外のスチレン-ブタジエンゴム試料 C、K、L 及び市販の乳化重合スチレン-ブタジエンゴムの試料 AA を用いた加硫ゴム組成物を得た。これらの組成物の性能評価結果を表 6 に示した。表 6 の結果から明らかなごとく、本発明の限定内の試料を使用した加硫ゴム組成物は、良好な加工性、引張強度、省燃費性とウェットスキッド性のバランスを示すのに対し、本発明範囲外の加硫ゴム組成物は省燃費性が大きく劣る。

【0036】

【実施例 4-1～4-2、比較例 4-1】

本発明で限定するスチレン-ブタジエンゴムの構造の範囲内にある試料 M、N を使用し実施例 1 と同様に加硫ゴム組成物を得た。また、比較のために本発明の

範囲外のスチレンーブタジエンゴム試料Oを用いた加硫ゴム組成物を得た。これらの組成物の性能評価結果を表7に示した。表7の結果から明らかなごとく、本発明の限定内の試料を使用した加硫ゴム組成物は、良好な加工性、引張強度、省燃費性とウェットスキッド性のバランスを示すのに対し、本発明範囲外の加硫ゴム組成物は省燃費性が大きく劣る。

【0037】

【実施例5-1～5-4、比較例5-1～5-2】

本発明の特定のスチレンーブタジエンゴムの試料Aと、乳化重合スチレンーブタジエンゴムの試料AAを用い、ウェットスキッド性能が良好な配合（S-4）加硫ゴム組成物を作成した。表8に性能評価結果を示す。

表8に示されるように、本発明の範囲内で試料Aを使用した場合は良好な省燃費性を示すが、範囲外では性能の改良効果は少ない。

【0038】

【実施例6-1、比較例6-1～6-3】

本発明の限定の範囲内にあるスチレンーブタジエンゴムの試料Mと、本発明の限定の範囲外である試料O、Pを表9に示すブタジエンゴムブレンドの配合で評価した。表9に性能評価結果を示す。

表9に示されるように、ブタジエンゴムをブレンドした例においても、本発明の試料を用いた試料の省燃費性能改良効果は明らかである。

【0039】

【実施例7-1～7-5、比較例7-1】

本発明の限定の範囲内にあるスチレンーブタジエンゴムの試料M、Nを用い、ブタジエンゴム（試料FF）、乳化重合スチレンーブタジエンゴム（試料AA）天然ゴム（試料GG）からなる表10記載の加硫ゴム組成物を調整した。性能評価結果を表10に示した。スチレンーブタジエンゴムをブレンドして用いた場合でも、本発明の限定の範囲内にある試料M及び試料Nを用いた組成物は、乳化重合スチレンーブタジエンゴムの組成物（比較例7-1）に比較して良好な省燃費性能とウェットスキッド性能を示す。

【0040】

【実施例 8-1～8-7、比較例 8-1～8-4】

本発明の限定の範囲内にあるスチレン-ブタジエンゴムの試料 A、Q、S を用い、市販の乳化重合スチレン-ブタジエンゴム（試料 A A・試料 D D）、市販の溶液重合スチレン-ブタジエンゴム（試料 B B、試料 C C、試料 E E）からなる表 11 記載の加硫ゴム組成物を調整した。性能評価結果を表 11 に示した。これらのゴムをブレンドして用いた場合でも、本発明の限定の範囲内にある試料 A、Q 及び試料 S を用いた組成物（実施例 8-1～8-7）は、範囲外の組成物（比較例 8-1～8-4）に比較して良好な省燃費性能及びウェットスキッド性を示す。

【0041】

【実施例 9-1～9-4、比較例 9-1～9-2】

本発明の限定の範囲内にあるスチレン-ブタジエンゴムの試料 T 及び本発明の限定の範囲内にあるブタジエンゴムの試料 V を用い、本発明の限定の範囲外であるスチレン-ブタジエンゴムの試料 U を比較のための試料として、前記実施例よりも、充填剤量が少ない配合（S-6）による表 12 記載の SBR 単独及び天然ゴムブレンドでの加硫ゴム組成物を調整した。性能評価結果を表 12 に示した。これらの加硫ゴム組成物の場合でも、本発明の限定の範囲内にある試料 T 及び試料 V を用いた組成物（実施例 9-1～9-4）は、範囲外の組成物（比較例 9-1～9-2）に比較して良好な省燃費性能を示す。

【0042】

【実施例 10-1、比較例 10-1～10-3】

本発明の限定の範囲内にあるブタジエンゴムの試料 X、本発明の限定の範囲外であるブタジエンゴムの試料 Y 及び Z を比較のため用い、充填剤量が少ない配合（S-6）による表 13 記載のブタジエンゴム/天然ゴムブレンドでの加硫ゴム組成物を調整した。性能評価結果を表 13 に示した。これらの加硫ゴム組成物の場合でも、本発明の限定の範囲内にある試料 X を用いた組成物（実施例 10-1）は、範囲外の組成物（比較例 10-1～10-3）に比較して良好な省燃費性能を示す。

【0043】

【実施例 11-1～11-4、比較例 11-1～11-4】

本発明の限定の範囲内にあるスチレン-ブタジエンゴムの試料 A 及び試料 N を用い、本発明の限定の範囲外である試料 C 及び試料 O を比較のため用い、シランカップリング剤量が配合 S-1 の半分である配合 (S-7) による表 14 記載の加硫ゴム組成物を調整した。性能評価結果を表 14 に示した。本発明の範囲内の試料 A 及び試料 N を用いた実施例 11-2 及び実施例 11-4 の組成物は、通常量の組成物 (実施例 11-1、11-3) と比較して、シランカップリング剤量の低下による省燃費性並びに引張強度の低下が少ないのに対し、比較例 11-2、11-4 の組成物は比較例 11-1、11-3 からの省燃費性並びに引張強度の低下が大きいといえる。従って、本発明の特定のゴム状重合体の使用によりシランカップリング剤の低減が可能となる。

【0044】

【表 1】

表 1

| 試料 記号 | 結合スチレン 量(wt%) | ブタジエン 1,2-結合 (% in BD) | ガラス転移温 度T _g (°C) | 硬化初A-ニ- 粘度(MV-I) (ML1+4,100°C) | 硬化性 | 硬化後A-ニ- 粘度(MV-M) (ML1+4,100°C) | 硬化前後 A-ニ-粘度比 | Mw/Mn | 油重量 (重量部) | 油展A-ニ-粘度 (ML1+4,100°C) | 備考 |
|----------|------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|---------|--------------------------------------|-----------------|-------|--------------|---------------------------|------------------------|
| A | 35 | 35 | -34 | 50 | TGAMH*1 | 155 | 3.10 | 2.48 | 37.5 | 65 | |
| B | 35 | 35 | -34 | 52 | SiCl4*2 | 157 | 3.02 | 2.55 | 37.5 | 66 | 硬化剤範囲外 |
| C | 35 | 35 | -34 | 50 | TGAMH | 152 | 1.68 | 2.80 | 37.5 | 64 | モノマー不純物の BuLi処理実施せず |
| D | 35 | 35 | -34 | 51 | TGAMH | 142 | 2.78 | 2.51 | 37.5 | 58 | |
| E | 35 | 37 | -32 | 55 | TGAMH | 163 | 2.98 | 2.44 | 37.5 | 70 | |
| F | 35 | 36 | -33 | 40 | TGAMH | 125 | 3.13 | 2.45 | 37.5 | 49 | |
| G | 35 | 35 | -34 | 52 | TGAMH | 185 | 2.98 | 2.80 | 37.5 | 82 | |
| H | 35 | 35 | -35 | 55 | TGAMH | 155 | 2.82 | 2.31 | 37.5 | 68 | |
| J | 35 | 35 | -34 | 45 | EPPD*3 | 165 | 3.67 | 2.83 | 37.5 | 70 | |
| K | 35 | 35 | -34 | 50 | TGAMH | 120 | 2.40 | 2.23 | 37.5 | 47 | |
| L | 35 | 35 | -35 | 37 | TGAMH | 140 | 3.78 | 3.12 | 37.5 | 52 | モノマー不純物の BuLi処理実施せず |
| M | 42 | 36 | -24 | 50 | TGAMH | 155 | 3.10 | 2.33 | 37.5 | 80 | |
| N | 25 | 65 | -27 | 40 | TGAMH | 130 | 3.25 | 2.42 | 37.5 | 55 | |
| O | 42 | 36 | -24 | 80 | TGAMH | 135 | 1.68 | 2.55 | 37.5 | 67 | モノマー不純物の BuLi処理実施せず |
| P | 30 | 30 | -42 | 40 | TGAMH | 110 | 2.75 | 2.76 | 37.5 | 40 | モノマー不純物の BuLi処理実施せず |
| Q | 25 | 25 | -52 | 45 | TGAMH | 140 | 3.11 | 2.45 | 37.5 | 57 | |
| R | 25 | 25 | -52 | 145 | なし | 145 | 1.00 | 2.33 | 37.5 | 60 | 硬化剤使用せず |
| S | 18 | 48 | -52 | 50 | TGAMH | 145 | 2.80 | 2.52 | 37.5 | 58 | |
| T | 10 | 38 | -55 | 25 | TGAMH | 75 | 3.00 | 2.3 | - | - | |
| U | 10 | 38 | -55 | 75 | なし | 75 | 1.00 | 2.3 | - | - | 硬化剤使用せず |
| V | 0 | 50 | -55 | 22 | TGAMH | 70 | 3.18 | 2.4 | - | - | |
| X | 0 | 14 | -55 | 18 | TGAMH | 60 | 3.33 | 2.43 | - | - | |
| Y | 0 | 14 | -55 | 18 | SnCl4*4 | 62 | 3.44 | 2.39 | - | - | 硬化剤範囲外 |
| Z | 0 | 14 | -55 | 58 | なし | 58 | 1.00 | 2.3 | - | - | 硬化剤使用せず |

*1 TGAMH: テトラグリシジル-1,3-ビスアミンメチルシクロヘキサン

*2 SiCl4 : 四塩化ケイ素

*3 エポキシ化液状ポリブタジエン

*4 SnCl4 : 四塩化スズ

【0045】

【表 2】

表 2

| 試料記号 | 試料名 | 結合スチレン量 (wt%) | ブタジエン部分 1,2-結合 (% in BD) | ガラス転移 温度T _g (°C) | 非油展ム-ニ-粘度 (ML1+4,100°C) | 油展量 (重量部) | 油展ム-ニ-粘度 (ML1+4,100°C) | 備考 |
|------|-----------------|------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|--------------|---------------------------|---------|
| AA | SBR1721(乳化重合品) | 40 | 17 | -38 | - | 37.5 | 55 | 市販品 |
| BB | タチン3335(溶液重合品) | 35.5 | 33 | -34 | - | 37.5 | 55 | 旭化成工業製品 |
| CC | タチン2530(溶液重合品) | 25 | 13 | -70 | - | 37.5 | 40 | 旭化成工業製品 |
| DD | SBR1712(乳化重合品) | 23.5 | 17 | -67 | - | 37.5 | 52 | 市販品 |
| EE | アサレン1204(溶液重合品) | 25 | 32 | -56 | 56 | - | - | 旭化成工業製品 |
| FF | 高シスBR | 0 | 2 | -108 | 40 | - | - | 市販品 |
| QQ | 天然ゴムRSS#1 | 0 | - | -68 | - | - | - | 市販品 |

【0046】

【表 3】

表 3

| 配 合 名 | S-1 | S-2 | S-3 | S-4 | S-5 | S-6 | S-7 | R-1 | R-2 | R-3 | R-4 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-------|
| ゴム状重合体 合計量 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| アロマチック油 *1 | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 50 | 30 | 10 | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 50 | 10 |
| シリカ *2 | 50 | 65 | 40 | 60 | 40 | 40 | 50 | 0 | 20 | 0 | 0 |
| カーボンブラックN339*3 | 20 | 5 | 30 | - | - | 10 | 20 | 70 | 50 | - | 50 |
| カーボンブラックN234*4 | - | - | - | 20 | 30 | - | - | - | - | 80 | - |
| シランカップリング剤 *5 | 5 | 6 | 4 | 5 | 3.2 | 3 | 2.5 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 亜鉛華 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 5 | 2.5 | 5 | 5 |
| ステアリン酸 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 |
| 老化防止剤3c *6 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| ワックス | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1 | 1.5 | 1 | 0 |
| 硫黄 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 2.2 | 1.7 | 2.4 | 1.5 |
| 促進剤CZ *7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.6 | 1.7 | 1.6 | 1.2 |
| 促進剤D *8 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | - | 1 | - | - |
| 合計 | 222.6 | 230.6 | 221.6 | 247.1 | 214.8 | 175.1 | 221.5 | 221.3 | 219.9 | 243 | 170.7 |

(表中の数字の単位はすべて重量部)

*1: ジャパンエナジー(株)製 商品名: ソニックX-140

*2: Degussa社製 商品名: ULTRASIL VN3

*3: 東海カーボン(株)製 商品名: シーストKH

*4: 東海カーボン(株)製 商品名: シースト7H

*5: Degussa社製 シランカップリング剤S169(商品名)とカーボンブラック

からなる、マスタパーバッチX-50S(商品名)中に含まれる

物質名: ビス-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-テトラスルフィド

*6: 物質名 N-イソプロピル-N'-フェニル-N-フェニレンジアミン

*7: 物質名 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

*8: 物質名 ジフェニルグアニジン

【 0 0 4 7 】

【表 4】

表 4

| 番号 | 試料記号 | 配合名 | 加工性 配合物粘度 (130℃) | 加硫物性 | | |
|------------|------|-----|------------------------|---------------|----------------------|--------------------------|
| | | | | 引張強度 (MPa) | 省燃費性 (Tan δ, 50℃) | ウエットスリップ性 (Tan δ, 0℃) |
| 実施例 1-1 | A | S-1 | 68 | 21.3 | 0.185 | 0.780 |
| 比較例 1-1 | A | R-1 | 70 | 20.3 | 0.295 | 0.764 |
| 比較例 1-2 | B | R-1 | 71 | 20.7 | 0.310 | 0.750 |
| 比較例 1-3 | B | S-1 | 72 | 19.9 | 0.210 | 0.762 |
| 比較例 1-4 | C | R-1 | 70 | 20.5 | 0.303 | 0.771 |
| 比較例 1-5 | C | S-1 | 74 | 19.7 | 0.215 | 0.758 |
| 比較例 1-6 | DD | R-1 | 53 | 20.5 | 0.245 | 0.432 |

【0048】

【表 5】

表 5

| 番号 | 試料記号 | 配合名 | 加工性 配合物粘度 (130℃) | 加硫物性 | | | 備 考 |
|------------|------|-----|------------------------|---------------|----------------------|--------------------------|-----------|
| | | | | 引張強度 (MPa) | 省燃費性 (Tan δ, 50℃) | ウエットスキット性 (Tan δ, 0℃) | |
| 実施例 2-1 | A | S-2 | 71 | 22.2 | 0.170 | 0.800 | |
| 実施例 2-2 | A | S-1 | 68 | 21.3 | 0.185 | 0.780 | 実施例1-1と同じ |
| 実施例 2-3 | A | S-3 | 68 | 21.2 | 0.202 | 0.782 | |
| 比較例 2-1 | A | R-2 | 67 | 20.3 | 0.270 | 0.770 | |
| 比較例 2-2 | A | R-1 | 70 | 20.3 | 0.285 | 0.764 | 比較例1-1と同じ |

【0 0 4 9】

【表 6】

表 6

| 番号 | 試料記号 | 配合名 | 加工性 配合物粘度 (130℃) | 加硫物性 | | | 備考 |
|------------|------|-----|------------------------|---------------|----------------------|--------------------------|-------------|
| | | | | 引張強度 (MPa) | 省燃費性 (Tan δ, 50℃) | ウエットスリップ性 (Tan δ, 0℃) | |
| 実施例 3-1 | A | S-1 | 68 | 21.3 | 0.185 | 0.780 | 実施例 1-1 と同じ |
| 実施例 3-2 | D | S-1 | 62 | 19.7 | 0.188 | 0.775 | |
| 実施例 3-3 | E | S-1 | 72 | 20.2 | 0.182 | 0.805 | |
| 実施例 3-4 | F | S-1 | 64 | 20.6 | 0.180 | 0.786 | |
| 実施例 3-5 | G | S-1 | 78 | 22.0 | 0.175 | 0.775 | |
| 実施例 3-6 | H | S-1 | 71 | 19.2 | 0.181 | 0.782 | |
| 実施例 3-7 | J | S-1 | 67 | 21.2 | 0.183 | 0.774 | |
| 比較例 3-1 | O | S-1 | 74 | 19.7 | 0.209 | 0.758 | 比較例 1-5 と同じ |
| 比較例 3-2 | K | S-1 | 58 | 19.7 | 0.235 | 0.768 | |
| 比較例 3-3 | L | S-1 | 64 | 18.9 | 0.246 | 0.773 | |
| 比較例 3-4 | AA | S-1 | 70 | 22.3 | 0.248 | 0.760 | |

【0050】

【表 7】

表 7

| 番号 | 試料記号 | 配合名 | 加工性 配合物粘度 (130℃) | 加硫物性 | | |
|------------|------|-----|------------------------|---------------|----------------------|--------------------------|
| | | | | 引張強度 (MPa) | 省燃費性 (Tan δ, 50℃) | ウエットスキッド性 (Tan δ, 0℃) |
| 実施例 4-1 | M | S-1 | 70 | 22.6 | 0.227 | 1.025 |
| 実施例 4-2 | N | S-1 | 63 | 18.2 | 0.212 | 0.975 |
| 比較例 4-1 | O | S-1 | 67 | 16.7 | 0.258 | 0.955 |

【0051】

【表 8】

表 8

| 番号 | A-1成分 | | A-2成分 | | 配合名 | 加工性 配合物粘度 (130°C) | 加硫物性 | | |
|------------|-------|-------------|-------|-------------|-----|-------------------------|---------------|-----------------------|---------------------------|
| | 試料記号 | 比率 (重量%) | 試料記号 | 比率 (重量%) | | | 引張強度 (MPa) | 省燃費性 (Tan δ, 50°C) | ウェットスリップ性 (Tan δ, 0°C) |
| 実施例 5-1 | A | 100 | - | - | S-4 | 70 | 22.8 | 0.252 | 0.860 |
| 実施例 5-2 | A | 70 | AA | 30 | S-4 | 71 | 22.2 | 0.256 | 0.864 |
| 実施例 5-3 | A | 55 | AA | 45 | S-4 | 71 | 22.5 | .256 | .0870 |
| 実施例 5-4 | A | 30 | AA | 70 | S-4 | 72 | 21.9 | 0.268 | 0.853 |
| 比較例 5-1 | A | 15 | AA | 85 | S-4 | 76 | 22.7 | 0.290 | 0.845 |
| 比較例 5-2 | - | 0 | AA | 100 | S-4 | 78 | 23.5 | 0.302 | 0.840 |

A-1成分、A-2成分が油展品の場合は、伸張油を除いたゴム分のみの重量%で表示

【0052】

【表 9】

表 9

| 番号 | A-1成分 | | A-2成分 | | 配合名 | 加工性 配合物粘度 (130℃) | 加硫物性 | | |
|--------|-------|-------------|-------|-------------|-----|------------------------|---------------|------------------------------|---------------------------------|
| | 試料記号 | 比率 (重量%) | 試料記号 | 比率 (重量%) | | | 引張強度 (MPa) | 省燃費性 (Tan δ , 50℃) | ウエトスキッド性 (Tan δ , 0℃) |
| 実施例6-1 | M | 75 | FF | 25 | S-5 | 68 | 20.9 | 0.180 | 0.812 |
| 比較例6-1 | O | 75 | FF | 25 | S-5 | 66 | 19.9 | 0.215 | 0.805 |
| 比較例6-2 | P | 75 | FF | 25 | S-5 | 85 | 19.0 | 0.208 | 0.433 |

A-1成分, A-2成分が油製品の場合は, 伸張油を除いたゴム分のみの重量%で表示

【0053】

【表 10】

表 10

| 番号 | A-1成分 | | A-2成分(その1) | | A-2成分(その2) | | 配合名 | 加工性 配合物粘度 (130℃) | 加硫物性 | | |
|--------|-------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|-----|------------------------|---------------|----------------------|--------------------------|
| | 試料記号 | 比率 (重量%) | 試料記号 | 比率 (重量%) | 試料記号 | 比率 (重量%) | | | 引張強度 (MPa) | 省燃費性 (Tan δ, 50℃) | ウエットスキッド性 (Tan δ, 0℃) |
| 実施例7-1 | N | 70 | FF | 30 | - | - | S-2 | 65 | 15.9 | 0.142 | 0.465 |
| 実施例7-2 | N | 35 | FF | 30 | AA | 35 | S-2 | 68 | 18.8 | 0.154 | 0.480 |
| 実施例7-3 | N | 58 | FF | 22 | GG | 20 | S-2 | 60 | 16.5 | 0.144 | 0.454 |
| 実施例7-4 | M | 55 | FF | 45 | - | - | S-2 | 71 | 19.6 | 0.157 | 0.524 |
| 実施例7-5 | M | 35 | FF | 30 | AA | 35 | S-2 | 72 | 20.3 | 0.161 | 0.504 |
| 比較例7-1 | - | - | FF | 30 | AA | 70 | S-2 | 74 | 21.9 | 0.185 | 0.455 |

A-1成分, A-2成分が油展品の場合は, 伸展油を除いたゴム分のみの重量%で表示

【表 11】

表 11

| 番号 | A-1成分 | | A-2成分 (その1) | | A-2成分 (その2) | | 配合名 | 加工性 | 加硫物性 | | |
|------------|-------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|-----|-----|-----------------|---------------|----------------------|
| | 試料記号 | 比率 (重量%) | 試料記号 | 比率 (重量%) | 試料記号 | 比率 (重量%) | | | 配合物粘度 (130℃) | 引張強度 (MPa) | 省燃費性 (Tan δ, 50℃) |
| 実施例 8-1 | A | 40 | BB | 20 | DD | 40 | S-1 | 87 | 21.4 | 0.183 | 0.635 |
| 実施例 8-2 | A | 75 | CC | 25 | - | - | S-1 | 80 | 20.8 | 0.188 | 0.620 |
| 実施例 8-2 | A | 50 | AA | 25 | OO | 25 | S-1 | 85 | 22.5 | 0.191 | 0.640 |
| 実施例 8-3 | A | 58 | DD | 42 | - | - | S-1 | 84 | 21.2 | 0.187 | 0.642 |
| 実施例 8-4 | A | 58 | EE | 42 | - | - | S-1 | 58 | 20.3 | 0.182 | 0.628 |
| 実施例 8-5 | A | 40 | AA | 30 | DD | 30 | S-1 | 87 | 22.3 | 0.191 | 0.652 |
| 実施例 8-6 | Q | 58 | AA | 42 | - | - | S-1 | 84 | 19.5 | 0.188 | 0.620 |
| 実施例 8-7 | S | 58 | AA | 42 | - | - | S-1 | 86 | 19.2 | 0.178 | 0.611 |
| 比較例 8-1 | R | 80 | AA | 40 | - | - | S-1 | 89 | 19.3 | 0.212 | 0.600 |
| 比較例 8-2 | A | 15 | AA | 45 | DD | 40 | S-1 | 60 | 19.7 | 0.209 | 0.641 |
| 比較例 8-3 | - | - | AA | 60 | DD | 40 | S-1 | 85 | 22.1 | 0.213 | 0.623 |
| 比較例 8-4 | - | - | AA | 60 | EE | 40 | S-1 | 81 | 20.2 | 0.222 | 0.635 |

A-1成分、A-2成分が油製品の場合は、伸張油をのぞいたゴム分のみの重量%で表示

【0055】

【表 12】

表 12

| 番号 | A-1成分 | | A-2成分 | | 配合名 | 加工性 配合物粘度 (130℃) | 加硫物性 | |
|------------|-------|-------------|-------|-------------|-----|------------------------|---------------|----------------------|
| | 試料記号 | 比率 (重量%) | 試料記号 | 比率 (重量%) | | | 引張強度 (MPa) | 省燃費性 (Tan δ, 50℃) |
| 実施例 9-1 | T | 100 | - | - | S-6 | 56 | 17.3 | 0.122 |
| 実施例 9-2 | T | 70 | QG | 30 | S-6 | 54 | 18.8 | 0.126 |
| 実施例 9-3 | V | 100 | - | - | S-6 | 58 | 16.8 | 0.117 |
| 実施例 9-4 | V | 70 | QG | 30 | S-6 | 54 | 17.2 | 0.122 |
| 比較例 9-1 | U | 100 | | | S-6 | 63 | 16.5 | 0.145 |
| 比較例 9-2 | U | 70 | QG | 30 | S-6 | 61 | 17.2 | 0.169 |

A-1成分、A-2成分が油展品の場合は、伸展油を除いたゴム分のみの重量%で表示

【表 13】

表 13

| 番号 | A-1 成分 | | A-2 成分 | | 配合名 | 加工性 配合物粘度 (130℃) | 加硫物性 | |
|-------------|--------|-------------|--------|-------------|-----|------------------------|---------------|----------------------|
| | 試料記号 | 比率 (重量%) | 試料記号 | 比率 (重量%) | | | 引張強度 (MPa) | 省燃費性 (Tan δ, 50℃) |
| 実施例 10-1 | X | 70 | QG | 30 | S-6 | 60 | 16.9 | 0.112 |
| 比較例 10-1 | Y | 70 | QG | 30 | S-6 | 47 | 152 | 0.138 |
| 比較例 10-2 | Z | 70 | QG | 30 | S-6 | 63 | 15.6 | 0.152 |
| 比較例 10-3 | X | 70 | QG | 30 | R-4 | 55 | 18.5 | 0.135 |

A-1 成分, A-2 成分が油層品の場合は, 伸層油を除いたゴム分のみの重量%で表示

【0057】

【表 1 4】

表 1 4

| 番号 | 試料記号 | 配合名 | 加工性 配合物粘度 (130℃) | 加硫物性 | | | 備 考 |
|-------------|------|-----|------------------------|-----------|----------------------|--------------------------|-----------|
| | | | | 引張強度(MPa) | 省燃費性 (Tan δ, 50℃) | ウエットスキッド性 (Tan δ, 0℃) | |
| 実施例 11-1 | A | S-1 | 68 | 21.3 | 0.185 | 0.780 | 実施例1-1と同じ |
| 実施例 11-2 | A | S-7 | 72 | 20.3 | 0.191 | 0.770 | |
| 実施例 11-3 | N | S-1 | 63 | 18.2 | 0.202 | 0.975 | 実施例4-2と同じ |
| 実施例 11-4 | N | S-7 | 66 | 18.7 | 0.208 | 0.968 | |
| 比較例 11-1 | O | S-1 | 74 | 19.7 | 0.209 | 0.758 | 比較例1-5と同じ |
| 比較例 11-2 | O | S-7 | 82 | 18.8 | 0.224 | 0.741 | |
| 比較例 11-3 | O | S-1 | 67 | 16.7 | 0.248 | 0.955 | 比較例4-1と同じ |
| 比較例 11-4 | O | S-7 | 74 | 15.5 | 0.260 | 0.931 | |

【0 0 5 8】

【発明の効果】

本発明の特定構造のスチレン-ブタジエンゴムを補強性シリカ充填材を含む特定の配合で用いることにより、強度特性、加工性、省燃費性能、グリップ性能の良好なタイヤトレッド用加硫ゴム組成物が提供される。また、シリカ配合組成物を得るのに必要なシランカップリング剤の減量が可能となる。このタイヤ用加硫ゴム組成物は、省燃費抵能を必要とする自動車タイヤの材料として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリカ配合において加工性に優れ、低ヒステリシス特性、強度特性を改善したジエン系ゴムを用いた加硫ゴム組成物を提供する。

【解決手段】 (A-1成分) : 共役ジエン系ゴム状重合体または共役ジエンスチレン系ゴム状共重合体であって、(1) 活性リチウム末端を有するジエン系重合体に、2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られた変性成分を含有する特定のジエン系ゴム状重合体の1種以上からなる原料ゴムに対し、(B成分) : ゴム用伸展油、(C成分) : 補強性シリカ、(D成分) : シランカップリング剤、(E成分) : 加硫剤及び加硫促進剤、を混練し、加硫して得られたジエン系重合体加硫ゴム組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0000000033]

1. 変更年月日 1990年 8月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名 旭化成工業株式会社